

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/072644 A1

(51) 国際特許分類: C08F 8/00, B01J 31/22, 31/28, C07C 51/00, 63/06, 67/28, 69/78, 51/23, 53/126, 49/223, 49/78, 49/413, 47/54, 45/38, 45/39, 45/36, 45/68, 1/32, 15/14

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ゼリア新薬工業株式会社 (ZERIA PHARMACEUTICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-8351 東京都中央区日本橋小舟町10番11号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00414

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 22 日 (22.01.2002)

(72) 発明者; および

(25) 国際出願の言語: 日本語

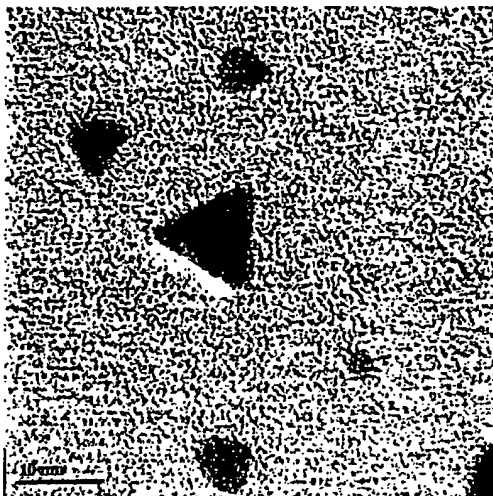
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 魚住 泰広 (UOZUMI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒458-0003 愛知県名古屋市長区黒沢台 5 丁目 502-1 Aichi (JP). 中尾 竜 (NAKAO, Ryu) [JP/JP]; 〒360-0111 埼玉県大里郡江南町大字押切字沼上 2 5 1 2-1 ゼリア新薬工業株式会社中央研究所内 Saitama (JP).

(30) 優先権データ:
特願2001-68333 2001 年 3 月 12 日 (12.03.2001) JP

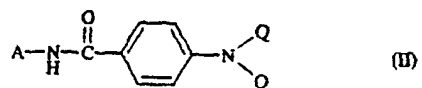
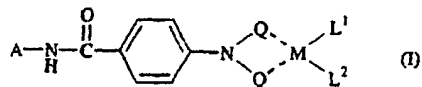
[続葉有]

(54) Title: SOLID-PHASE-SUPPORTED TRANSITION METAL CATALYSTS

(54) 発明の名称: 固相担持遷移金属触媒



(57) Abstract: A solid-phase-supported transition metal complex catalyst which is represented by the formula (I) (I) (wherein A represents a polystyrene/polyethylene glycol copolymer resin; Q represents lower alkyl, lower alkoxy, or a heterocycle optionally substituted by a halogen atom; L¹ and L² are the same or different and each represents halogeno, acetoxy, trifluoroacetoxy, trifluoromethanesulfonyl, tetrafluoroborate, or π -allyl; and M represents copper, palladium, nickel, cobalt, rhodium, or platinum); and a solid-phase-supported transition metal catalyst which comprises a compound represented by the formula (II) (II) (wherein A and Q have the same meanings as defined above) and supported thereon a transition metal selected among copper, palladium, nickel, cobalt, rhodium, and platinum. These catalysts are usable in various reactions, can be used to conduct reactions in an aqueous system, have sufficient catalytic activity even in an oxygen atmosphere, and can be recovered and reused.



[続葉有]



(74) 代理人: 有賀 三幸, 外 (ARUGA, Mitsuyuki et al.); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号 共同ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

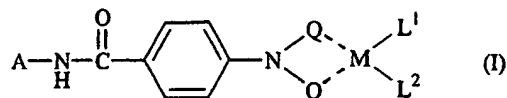
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

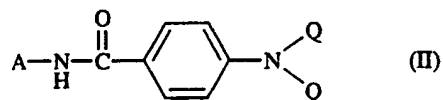
(57) 要約:

式 (I)



(Aはポリスチレンーポリエチレングリコール共重合樹脂を示し、Qは低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい複素環を示し、L¹及びL²は同一又は異なってハロゲン原子、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、トリフルオロメタンスルホニル基、テトラフルオロボレート基又はπ-アリル基を示し、Mは銅、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム又は白金を示す)

で表わされる固相担持遷移金属錯体触媒、及び式 (II)



(A及びQは前記と同じ意味を示す)

で表わされる化合物に、銅、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム及び白金から選ばれる遷移金属が担持された固相担持遷移金属触媒。

これらの触媒は、多種多様の反応に使用でき、水系で反応を行うことが可能であり、酸素雰囲気下でも十分な触媒機能を発揮し、かつ回収・再利用が可能である。

明細書

固相担持遷移金属触媒

技術分野

本発明は反応触媒に関し、詳しくは両親媒性の固相担持遷移金属触媒に関する。

背景技術

有機化合物の合成において、アルコールの酸化反応、アリル位酸化反応、炭素-炭素結合の形成反応等の各種反応に、銅、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム、白金などの金属触媒が使用されており、その際有機溶媒も使用される。また、両親媒性の固相担持金属錯体触媒である両親媒性固相担持ホスフィン-パラジウム錯体触媒は一酸化炭素挿入反応、鈴木-宮浦反応、アリル位置換反応などに使用できることが知られている (Tetrahedron Letters, Vol. 38, 3557~3560 (1997) ; Tetrahedron Letters, Vol. 39, 8303~8306 (1998) ; J. Org. Chem., Vol. 64, 3384~3388 (1999) ; J. Org. Chem., Vol. 64, 6921~6923 (1999))。

金属触媒を使用する場合には、反応性を高める目的で有機溶媒も使用されるため、その発火性、生体への毒性、環境汚染などのリスクを負わなければならない、さらに使用後の触媒の濾過・回収・廃棄などにも注意を払わなければならないという取扱い上の不都合があった。また、両親媒性固相担持ホスフィン-パラジウム錯体触媒は水中において高い触媒活性を示すが、酸素雰囲気下といった酸素条件ではホスフィンが酸化されてしまうため、触媒としての機能を発現しないという問題点がある。

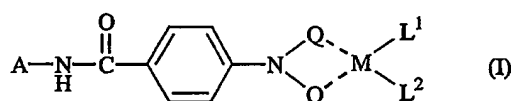
有機化合物の合成においては、上記の問題点を解決した触媒、すなわち、環境汚染の点から有機溶媒を用いなくて効果を示す触媒、酸素雰囲気下でも十分触媒機能を発揮する触媒、多種多様の反応に使用できる触媒、回収が容易でかつ再利用が可能である触媒が望まれている。

さらに、このような触媒であれば、近年活発に実施されているコンビナトリアルケミストリー合成に利用できるという利点がある。

発明の開示

かかる実情において、本発明者らは鋭意研究を行なった結果、後記式（Ⅰ）で表わされる固相担持遷移金属錯体触媒、及び式（Ⅱ）で表わされる化合物に特定の遷移金属が担持された固相担持遷移金属触媒が、多種多様の反応に使用でき、水系や酸素雰囲気下でも十分な触媒機能を発揮し、しかも回収・再利用が可能であることを見出し、本発明を完成した。

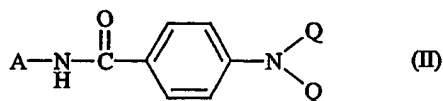
すなわち、本発明は、式（Ⅰ）



（式中、Aはポリスチレンーポリエチレングリコール共重合樹脂を示し、Qは低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい複素環を示し、L¹及びL²は同一又は異なってハロゲン原子、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、トリフルオロメタンスルホン基、テトラフルオロボレート基又はπ-アリル基を示し、Mは銅、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム又は白金を示す）

で表される固相担持遷移金属錯体触媒を提供するものである。

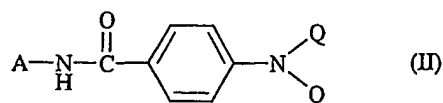
また、本発明は、下記式（Ⅱ）



（式中、A及びQは前記と同じ意味を示す）

で表される化合物に、銅、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム及び白金から選ばれる遷移金属が担持された固相担持遷移金属触媒を提供するものである。

また、本発明は、下記式（Ⅱ）



(式中、A及びQは前記と同じ意味を示す)

で表される化合物を提供するものである。

図面の簡単な説明

図1～4は、実施例5で得られた固相担持パラジウム触媒の電子顕微鏡像を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、「低級」とは炭素数1～6の直鎖、分枝状又は環状の炭素鎖を意味する。

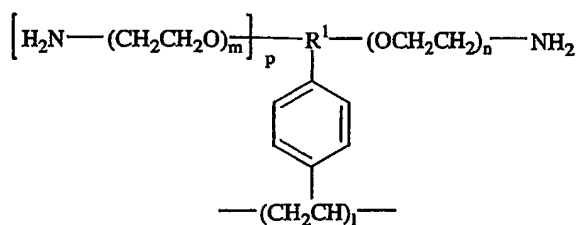
従って、「低級アルキル基」としては、炭素数1～6の直鎖、分枝状又は環状のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、イソヘキシル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、1-メチル-1-エチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

また、「低級アルコキシ基」としては、炭素数1～6の直鎖、分枝状又は環状のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、シクロプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、シクロブトキシ基、ペンチルオキシ基、1-メチルブトキシ基、2-メチルブトキシ基、イソペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、1,

2-ジメチルプロポキシ基、ネオペンチルオキシ基、1-エチルプロポキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、1-エチルブトキシ基、2-エチルブトキシ基、1, 1-ジメチルブトキシ基、1, 2-ジメチルブトキシ基、1, 3-ジメチルブトキシ基、2, 2-ジメチルブトキシ基、2, 3-ジメチルブトキシ基、3, 3-ジメチルブトキシ基、1-メチル-1-エチルプロポキシ基、1-エチル-2-メチルプロポキシ基、1, 1, 2-トリメチルプロポキシ基、1, 2, 2-トリメチルプロポキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

また、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素原子が挙げられる。

本発明において、Aで示されるポリスチレン-ポリエチレングリコール共重合樹脂は、末端にアミノ基を有する、すなわち、 $A-NH_2$ の構造を有するものが好ましく、例えば以下の構造式のもの挙げられる。

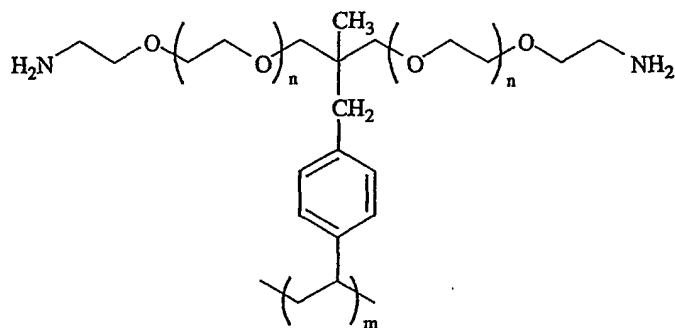


(式中、R¹は架橋基を示し、pは0又は1を示す)

ここで、架橋基としては、直鎖又は分岐鎖のアルキレン基が好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。

このような樹脂としては、アルゴゲル (ArgoGel、登録商標)、テンタゲル (TentaGel、登録商標)、ノバゲル (NovaGel、登録商標) 等を使用することができ、特に、末端にアミノ基を有するアルゴゲルが好ましい。

末端にアミノ基を有するアルゴゲルは、以下の構造のものである。



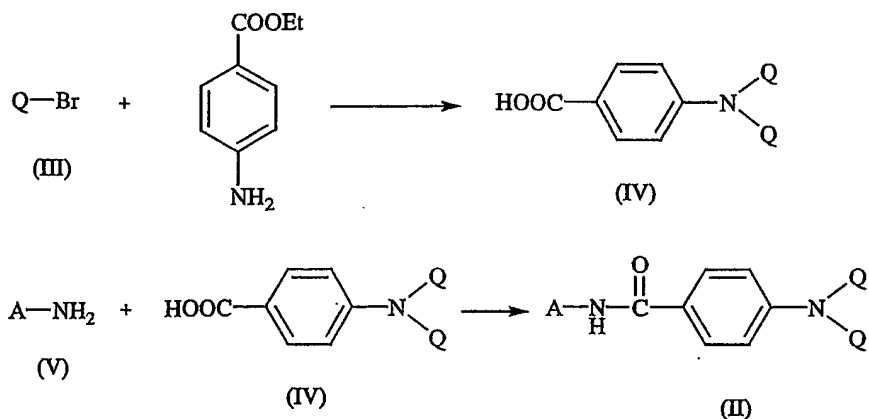
また、 L^1 及び L^2 は同一又は異なってハロゲン原子、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、トリフルオロメタンスルホニル基、テトラフルオロボレート基又は π -アリル基を示すが、ハロゲン原子、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、 π -アリル基が好ましく、特に、同一にアセトキシ基若しくはトリフルオロアセトキシ基であるか、又は一方が π -アリル基で他方がハロゲン原子である場合が好ましい。

M は銅、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム又は白金の遷移金属であり、本発明で用いる遷移金属としては、特に銅又はパラジウムが好ましい。

Q は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい複素環であり、複素環としては、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を 1 種以上有する 5 員環又は 6 員環で、例えばピロール、イミダゾール、イミダゾリン、トリアゾール、テトラゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、オキサゾリン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾリン、チアゾール、イソチアゾール、チオフェン等が挙げられ、中でもピリジンが好ましい。

本発明の固相担持遷移金属錯体触媒 (I) は、例えば次の工程 1 及び工程 2 に従って製造することができる。

(工程 1)



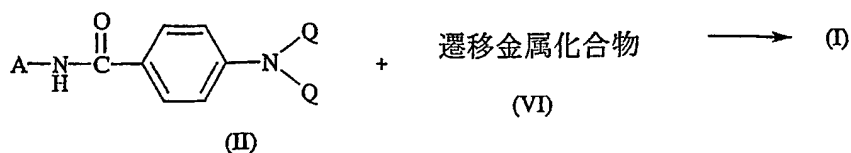
(式中、A及びQは前記と同じ意味を示す)

すなわち、複素環プロモ体 (III) とパラアミノ安息香酸エチルを、アルゴン雰囲気下、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム、rac-2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル及び金属アルコラートの存在下で反応させることにより安息香酸誘導体 (IV) を得る。複素環プロモ体 (III) はパラアミノ安息香酸エチルに対し2倍モル以上必要とし、金属アルコラートとしてはナトリウムアルコラートが好ましく、ナトリウムtert-ブトキシドが特に好ましい。反応溶媒はベンゼン、トルエン、キシレン、アセトニトリル、アセトンなどの有機溶媒であり、反応温度によって適宜選択して使用される。

次に、窒素ガスで置換したメルフィールドベッセルに、末端にアミノ基を有するポリスチレン-ポリエチレングリコール共重合樹脂 (V) を加え、さらに安息香酸誘導体 (IV) 及び1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを加え、ジメチルホルムアミド中で10~30時間振盪することにより、化合物 (II) を得ることができる。

この化合物 (II) は、本発明の固相担持遷移金属錯体触媒 (I) 及び固相担持遷移金属触媒の製造中間体として有用である。

(工程2)



(式中、A及びQは前記と同じ意味を示す)

窒素ガスで置換したメルフィールドベッセルに、工程1で得られた化合物(II)及び遷移金属化合物(VI)を加え、有機溶媒中30分～3時間振盪することにより本発明の固相担持遷移金属錯体触媒(I)を得ることができる。

遷移金属化合物(VI)としては、銅、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム又は白金とハロゲン、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸又はテトラフルオロボラン酸との結合体及びアリル金属ハロゲンダイマーを意味し、これらは市販のものが使用できる。有機溶媒としては遷移金属化合物(VI)を溶解するものであればいずれでもよく、例えばジクロロメタン、クロロホルム、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられ、ジクロロメタン、アセトニトリル、クロロホルムが好ましい。

また、本発明の固相担持遷移金属触媒は、例えば前記工程2で得られた固相担持遷移金属錯体触媒(I)を、アルコールの存在下に加熱することにより製造することができる。アルコールとしては、ベンジルアルコール等を用いることができ、また、加熱は30～100℃で、1～48時間行うのが好ましい。

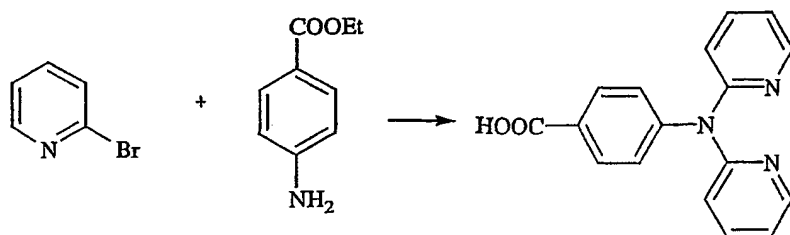
このようにして得られる固相担持遷移金属触媒においては、遷移金属が化合物(II)中のいずれかに金属として担持されている。

実施例

次に、実施例を挙げて、本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

実施例1 (化合物(II)の製造)

(工程1)



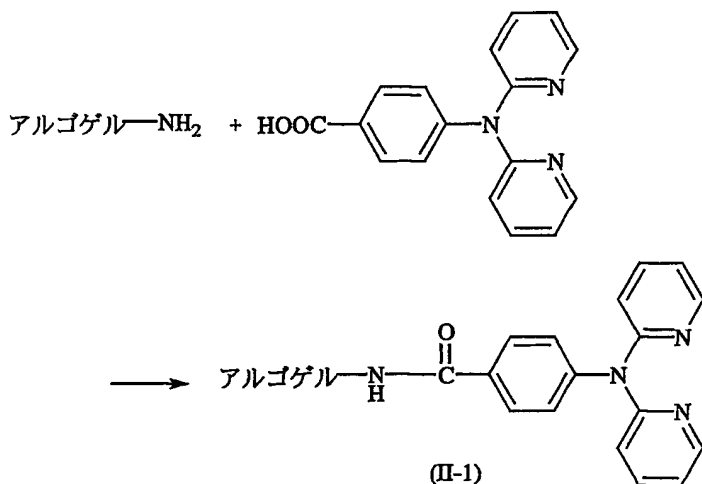
アルゴン雰囲気下、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム259mg、rac-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル311mg、

パラアミノ安息香酸エチル 1.65 g、ナトリウムtert-ブトキシド 3.84 g、トルエン 180 mL 及び 2-プロモピリジン 3.8 mL を混合し、100℃で10時間攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ酢酸エチルで洗浄後、水層を5%塩酸で弱酸性としたのち、クロロホルムで抽出し飽和食塩水で洗浄、芒硝乾燥した。濾過、濃縮し、残渣をシリカゲルカラム（クロロホルム：メタノール＝100：1）により精製し、1.31 g の粗結晶を得た。これを酢酸エチルから再結晶して、目的の4-[N, N-(2-ジピリジル) アミノ] 安息香酸 810 mg を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ :

7.01 (2H, d, $J=8.5\text{Hz}$), 7.10 (4H, m), 7.74 (2H, m), 7.89 (2H, d, $J=8.5\text{Hz}$), 8.29 (2H, dd, $J=2.0\text{Hz}, 5.0\text{Hz}$), 12.6 (1H, br)

(工程2)



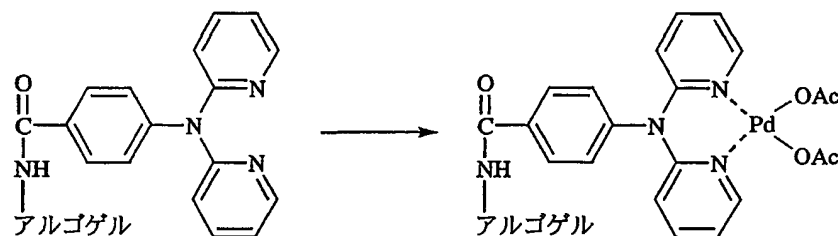
窒素ガスで置換したメルフィールドベッセルに、アルゴゲル-NH₂ 3.0 g (1.2 mmol)、工程1で得た4-[N, N-(2-ジピリジル) アミノ] 安息香酸 524 mg (1.8 mmol)、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩 460 mg (2.4 mmol)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 405 mg (3.0 mmol) 及びジメチルホルムアミド 60 mL を加え、18時間振盪した。カイザーテスト用試薬（国産化学（株）製）によりカイザーテストを行って反応終了を確認し、ジメチルホルムアミド 60 mL を加え5分間振盪し、この操作を5回行い、さらにジクロロメタン 60 mL で5分間振盪し、この操作を5回

行うことにより洗浄した。次いで、減圧乾燥し、目的の化合物（II-1）を定量的に得た。

^{13}C -NMR (SR-MAS, CDCl_3) δ :

117.2, 118.5, 125.4, 128.2, 130.5, 137.4, 147.4, 148.3, 157.6, 166.4

実施例 2



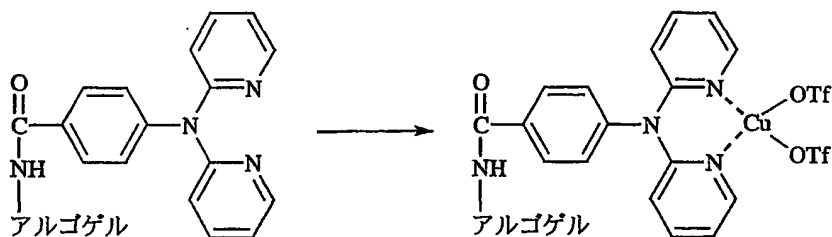
(II-1)

窒素ガスで置換したメルフィールドベッセルに、実施例 1 で得た化合物（II-1）1.0 g、パラジウムアセテート 89.1 mg 及びジクロロメタン 20 mL を入れ、1 時間振盪させた。ジクロロメタン 20 mL を加え 5 分間振盪し、この操作を 5 回行うことにより洗浄した後、減圧乾燥して目的の固相担持パラジウム錯体触媒を定量的に得た。

^{13}C -NMR (SR-MAS, CDCl_3) δ :

23.0, 116.4, 117.2, 120.1, 129.7, 135.7, 140.0, 142.1, 150.3, 150.7, 165.5, 177.5

実施例 3

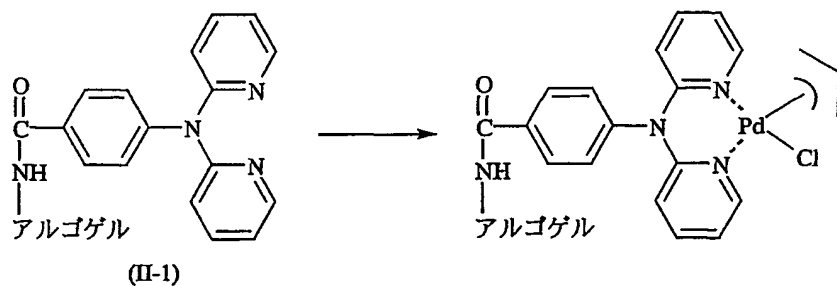


(II-1)

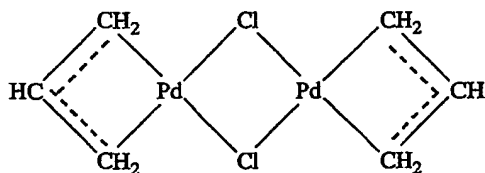
窒素ガスで置換したメルフィールドベッセルに、実施例 1 で得た化合物（II-1）388 mg、トリフルオロメタンスルホン酸銅 55.7 mg 及びアセトニトリル 10 mL を入れ、1 時間振盪させた。アセトニトリル 10 mL を加え 5 分間振盪しこの操作を 5 回行い、さらにジクロロメタン 10 mL で 5 分間振盪しこの操作を 5 回

行うことにより洗浄した後、減圧乾燥して目的の固相担持銅錯体触媒を定量的に得た。

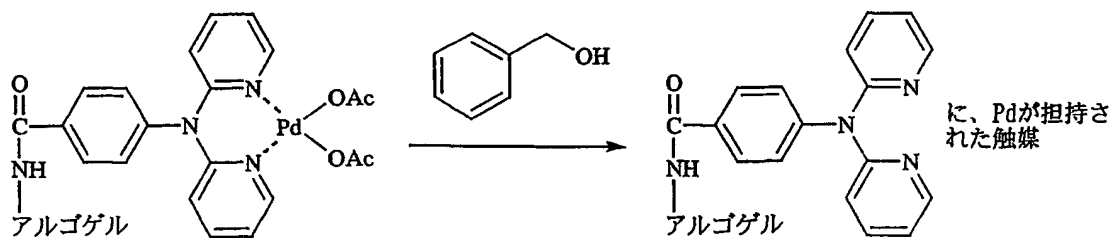
実施例 4



窒素ガスで置換したメルフィールドベッセルに、実施例 1 で得た化合物 (II-1) 120 mg、アリルパラジウムクロリドダイマー 8.7 mg 及びジクロロメタン 2.5 mL を入れ、1 時間振盪させた。ジクロロメタン 2.5 mL を加え 5 分間振盪しこの操作を 5 回行うことにより洗浄した後、減圧乾燥して目的の固相担持パラジウム錯体触媒を定量的に得た。なお、アリルパラジウムクロリドダイマーは、以下の構造式を有するものである。



実施例 5



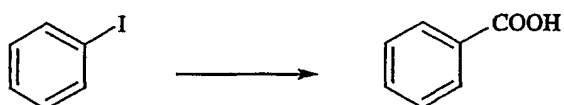
窒素ガスで置換したナス型フラスコに、実施例 2 で得た固相担持パラジウム錯体触媒 1.0 g (0.312 mmol)、ベンジルアルコール 0.32 mL (3.12 mmol) 及び水 10 mL を入れ、12 時間加熱還流下に攪拌した。水 20 mL で 5 分間の洗浄

を5回、次いでアセトン20 mLで5分間の洗浄を5回行った後、減圧乾燥して、黒色の目的物（固相担持パラジウム触媒）を得た。図1～4に示す電子顕微鏡像により、得られた触媒中には、パラジウムが金属として担持されていることが確認された。

^{13}C -NMR (SR-MAS, CDCl_3) δ :

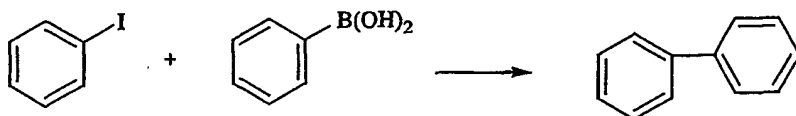
117.2, 118.5, 125.4, 128.2, 130.5, 137.4, 147.4, 148.3, 157.6, 166.4

試験例1（一酸化炭素挿入反応）



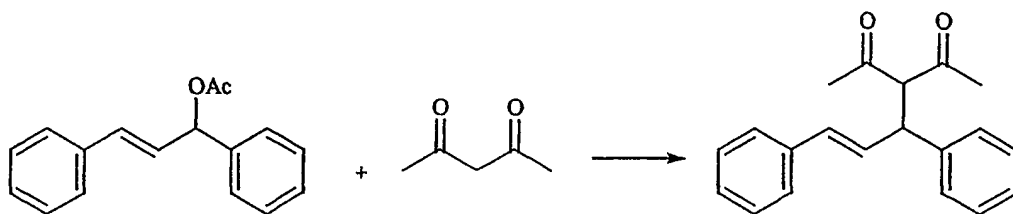
メルフィールドベッセルに実施例4で得た固相担持パラジウム錯体触媒140 mg、ヨードベンゼン53.4 μL 、炭酸カリウム592 mg及び水3 mLを入れ、一酸化炭素雰囲気下、12時間振盪させた。触媒を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液10 mLで3回洗浄した。洗浄液を合わせ5%塩酸を加えて酸性とし、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、芒硝乾燥、濾過、濃縮して安息香酸40 mgを得た。

試験例2（鈴木－宮浦反応）



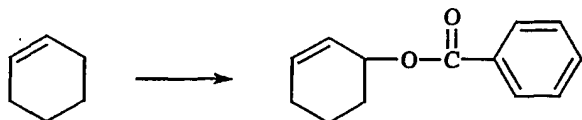
メルフィールドベッセルに実施例4で得た固相担持パラジウム錯体触媒137 mg、ヨードベンゼン26 μL 、フェニルボロン酸31.1 mg及び1.5 M水酸化カリウム水溶液2 mLを入れ、窒素ガス雰囲気下、24時間振盪させた。触媒をクロロホルム10 mLで3回洗浄した。洗液を合わせて芒硝乾燥、濾過、濃縮し、残渣をシリカゲルカラム（ペンタン）で精製して、ビフェニル32 mgを得た。

試験例3（アリル位置換反応）



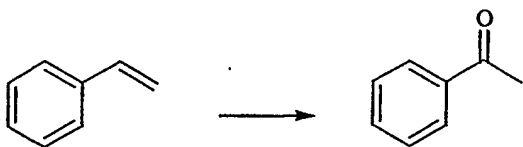
実施例 4 で得た固相担持パラジウム錯体触媒 100 mg、1, 3-ジフェニル-2-プロペニルアセテート 85.3 mg、アセチルアセトン 52.1 μ L、炭酸カリウム 210 mg 及び水 2.5 mL を混合し、アルゴン雰囲気下、50℃で 20 時間攪拌した。触媒をクロロホルム 5 mL で 3 回洗浄した。洗液を合わせて芒硝乾燥、濾過、濃縮し、残渣をシリカゲルカラム（ヘキサン：酢酸エチル＝10：1）で精製して、目的物 15 mg を得た。

試験例 4（アリル位酸化反応）



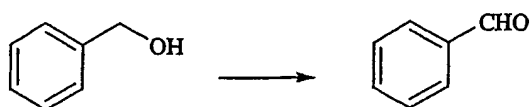
実施例 3 で得た固相担持銅錯体触媒 46 mg、シクロヘキセン 130 μ L、過安息香酸 tert-ブチル 61 μ L 及びアセトニトリル 1 mL を混合し、アルゴン雰囲気下、50℃で 60 時間攪拌した。触媒をクロロホルム 5 mL で 3 回洗浄した。洗液を合わせて芒硝乾燥、濾過、濃縮し、残渣をシリカゲルカラム（ヘキサン：酢酸エチル＝20：1）で精製して、目的物 32 mg を得た。

試験例 5（ワッカー型酸化反応）



実施例 2 で得た固相担持パラジウム錯体触媒 140 mg、スチレン 53.5 μ L、塩化第二銅 62.8 mg 及び水 2 mL を混合し、酸素雰囲気下で 60 時間加熱還流した。触媒をクロロホルム 5 mL で 3 回洗浄した。洗液を合わせて芒硝乾燥、濾過、濃縮し、残渣をシリカゲルカラム（クロロホルム：メタノール＝30：1）で精製して、目的物 17 mg を得た。

試験例 6 (空気酸化反応)



実施例 2 で得た固相担持パラジウム錯体触媒 38 mg、ベンジルアルコール 13.1 μ L 及び水 1 mL を混合し、酸素雰囲気下で 1 時間加熱還流した。触媒をクロロホルム 5 mL で 3 回洗浄した。洗液を GC/MS により測定し、収率 85.4% の目的物が確認された。

試験例 7 (空気酸化反応)



試験例 6 の空気酸化反応で回収した固相担持パラジウム錯体触媒を減圧乾燥し、その 30 mg をベンジルアルコール 10.4 μ L 及び水 1 mL に混合し、酸素雰囲気下で 1 時間加熱還流した。触媒をクロロホルム 5 mL で 3 回洗浄した。洗液を GC/MS により測定し、収率 83.0% の目的物が確認された。

試験例 8 (空気酸化反応)



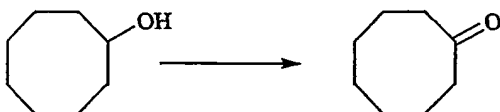
実施例 2 で得た固相担持パラジウム錯体触媒 65 mg、酢酸ナトリウム 17.8 mg、ベンジルアルコール 22.5 μ L 及び水 1.5 mL を混合し、酸素雰囲気下で 60 時間加熱還流した。触媒を水 5 mL で 3 回洗浄し、洗液を 5% 塩酸で酸性にした。さらに、触媒をクロロホルム 5 mL で 3 回洗浄した。洗液を合わせてクロロホルムで抽出操作を行った。抽出液を GC/MS により測定したところ、収率 94.6% の目的物が確認された。

試験例 9 (空気酸化反応)



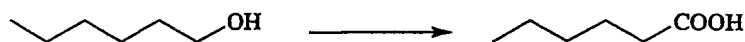
実施例 5 で得た固相担持パラジウム触媒 11.5 mg ($3.91 \mu\text{mol}$)、ベンジルアルコール 40.5 μL (0.391 mmol) 及び水 0.5 mL を混合し、酸素雰囲気下で 1.5 時間加熱還流した。触媒をアセトン 5 mL で 3 回洗浄した。GC/MS により、収率 97% の目的物が確認された。

試験例 10 (空気酸化反応)



実施例 5 で得た固相担持パラジウム触媒 300 mg ($97 \mu\text{mol}$)、シクロオクタノール 64 μL (0.49 mmol) 及び水 2.6 mL を混合し、酸素雰囲気下で 20 時間加熱還流した。触媒をアセトン 5 mL で 3 回洗浄した。GC/MS により、収率 88% の目的物が確認された。

試験例 11 (空気酸化反応)



実施例 5 で得た固相担持パラジウム触媒 106 mg ($39 \mu\text{mol}$)、1-ヘキサノール 22 μL (0.17 mmol)、炭酸カリウム 24 mg (0.17 mmol) 及び水 0.9 mL を混合し、酸素雰囲気下で 40 時間加熱還流した。触媒を飽和重曹水 5 mL で 3 回洗浄し、5%塩酸を加えて酸性とした後、エーテルで抽出し乾燥、濃縮することにより目的物 20 mg (収率 98%) を得た。

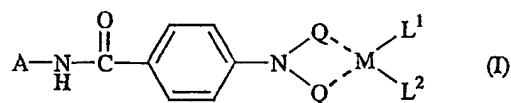
産業上の利用可能性

本発明の固相担持遷移金属錯体触媒及び固相担持遷移金属触媒は、多種多様の反応に使用でき、水系で反応を行うことが可能であり、酸素雰囲気下でも十分な触媒機能を発揮し、かつ回収・再利用が可能であるという優れた触媒である。こ

のような特徴から、特にコンビナトリアルケミストリー合成にとって有効な触媒である。

請求の範囲

1. 式 (I)



(式中、Aはポリスチレンーポリエチレングリコール共重合樹脂を示し、Qは低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい複素環を示し、 L^1 及び L^2 は同一又は異なってハロゲン原子、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、トリフルオロメタンスルホニル基、テトラフルオロボレート基又は π -アリル基を示し、Mは銅、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム又は白金を示す)

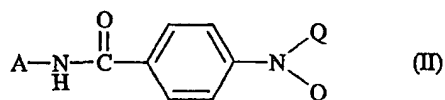
で表わされる固相担持遷移金属錯体触媒。

2. Mが銅又はパラジウムである請求項1記載の固相担持遷移金属錯体触媒。

3. 複素環がピリジンである請求項1又は2記載の固相担持遷移金属錯体触媒。

4. Qがピリジンであり、 L^1 及び L^2 が同一又は異なってハロゲン原子、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基又は π -アリル基を示し、Mが銅又はパラジウムである請求項1記載の固相担持遷移金属錯体触媒。

5. 式 (II)



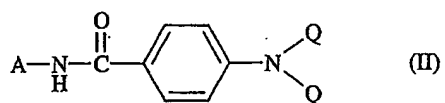
(式中、Aはポリスチレンーポリエチレングリコール共重合樹脂を示し、Qは低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい複素環を示す)

で表わされる化合物に、銅、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム及び白金から選ばれる遷移金属が担持された固相担持遷移金属触媒。

6. 遷移金属が銅又はパラジウムである請求項5記載の固相担持遷移金属触媒。

7. 複素環がピリジンである請求項 5 又は 6 記載の固相担持遷移金属触媒。

8. 式 (II)



(式中、Aはポリスチレンーポリエチレングリコール共重合樹脂を示し、Qは低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい複素環を示す)

で表わされる化合物。

図 1

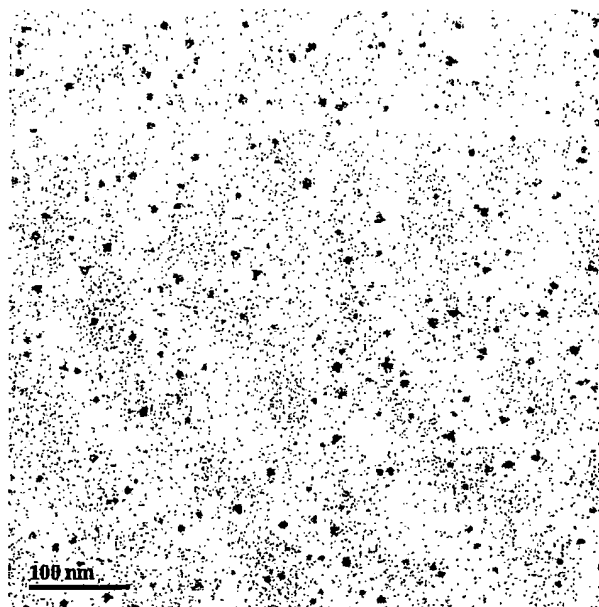


図 2

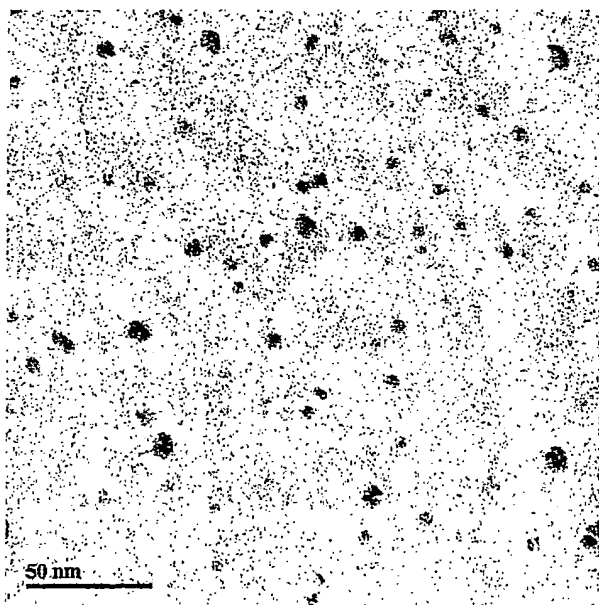


図 3

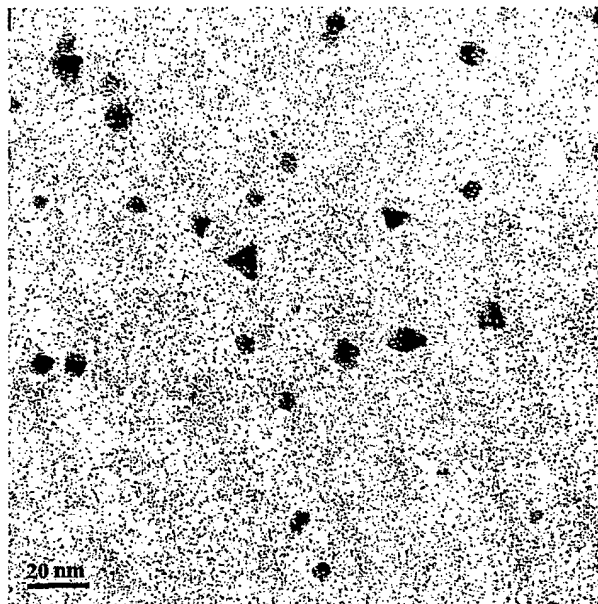
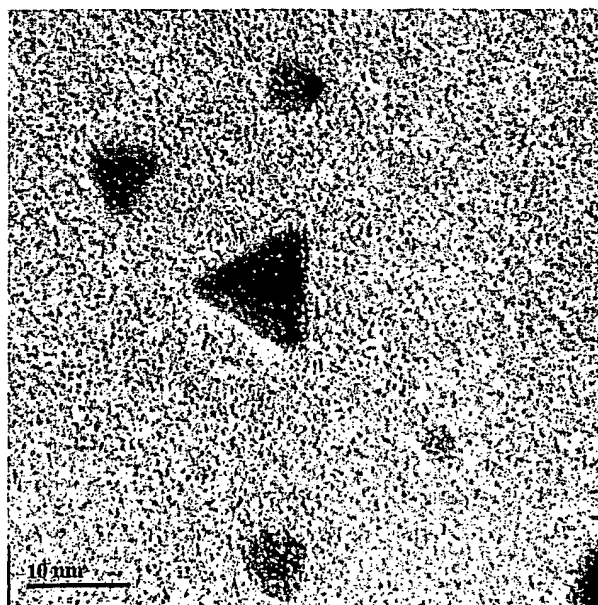


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(See extra sheet.)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/00, B01J31/22, 31/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/12202 A1 (Oxford Asymmetry Int. PLC), 26 March, 1998 (26.03.98), Claims & JP 2000-507604 A Claims & EP 938488 A1 & US 6162951 A	1-8
A	WO 00/13794 A1 (BASF AG.), 16 March, 2000 (16.03.00), Claims & EP 1113878 A1	1-8
A	WO 01/09081 A1 (Acadia Pharmaceuticals, Inc.), 08 February, 2001 (08.02.01), Claims; Figs. 3, 5 to 8 (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 April, 2002 (16.04.02)Date of mailing of the international search report
30 April, 2002 (30.04.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00414

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (International Patent Classification (IPC))

Int.Cl⁷ C08F8/00, B01J31/22, 31/28//C07C51/00, 63/06, 67/28, 69/78,
51/23, 53/126, 49/223, 49/78, 49/413, 47/54, 45/38, 45/39,
45/36, 45/68, 1/32, 15/14
(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F8/00, B01J31/22, 31/28// C07C51/00, 63/06, 67/28, 69/78, 51/23, 53/126, 49/223, 49/78, 49/413, 47/54, 45/38, 45/39, 45/36, 45/68, 1/32, 15/14		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F8/00, B01J31/22, 31/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI (L)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 98/12202 A1 (Oxford Asymmetry Int. PLC) 1998. 03. 26, 特許請求の範囲 & JP 2000-507604 A, 特許請求の範囲 & EP 938488 A1 & US 6162951 A	1-8
A	WO 00/13794 A1 (BASF Aktiengesellschaft) 2000. 03. 16, 特許請求の範囲 & EP 1113878 A1	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16. 04. 02	国際調査報告の発送日 30.04.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦	4 J 8215
電話番号 03-3581-1101 内線 6844		

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/09081 A1 (Acadia Pharmaceuticals, Inc.) 2001.02.08, 特許請求の範囲, 第3図, 第5-8図 (ファミリーなし)	1-8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.